



PATENT

Customer No. 31561
Attorney Docket No.: 9170-US-PA

1724

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Applicant : Morimitsu Nakamura et al.
Application No. : 10/064,503
Filed : July 23, 2002
For : APPARATUS AND METHOD FOR PURIFYING AIR
USED IN CRYOGENIC AIR SEPARATION
Examiner :

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

Washington, D.C. 20231

RECEIVED

AUG 28 2002

TC 1700

Dear Sirs:

Transmitted herewith is a certified copy of Japan Application No.: 2001-239159; 2001-328366, filed on: 08/07/2001; 10/25/2001.

A return prepaid postcard is also included herewith.

Respectfully Submitted,
JIANQ CHYUN Intellectual Property Office

Dated: August 21, 2002

By: Belinda Lee
Belinda Lee
Registration No.: 46,863

Please send future correspondence to:
7F.-1, No. 100, Roosevelt Rd.,
Sec. 2, Taipei 100, Taiwan, R.O.C.
Tel: 886-2-2369 2800
Fax: 886-2-2369 7233 / 886-2-2369 7234



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-328366

[ST.10/C]:

[JP2001-328366]

出 願 人

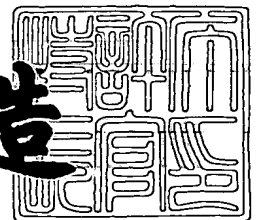
Applicant(s):

日本酸素株式会社

2002年 4月23日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3030495

【書類名】 特許願

【整理番号】 J92121B1

【提出日】 平成13年10月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 F25J 3/04

【発明の名称】 空気液化分離用空気の精製装置および方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社
内

【氏名】 中村 守光

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社
内

【氏名】 藤江 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社
内

【氏名】 巽 泰朗

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社
内

【氏名】 川井 雅人

【特許出願人】

【識別番号】 000231235

【氏名又は名称】 日本酸素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-239159

【出願日】 平成13年 8月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706458

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気液化分離用空気の精製装置および方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気を低温蒸留により主として窒素と酸素とに分離する空気液化分離に原料として用いられる空気を精製する装置であって、

空気中に含まれる水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第 1 吸着層と、第 1 吸着層を経た空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 2 吸着層とを備えた吸着筒を有する吸着器を備え、

第 2 吸着層を構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含む X 型ゼオライトであることを特徴とする空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 2】 第 2 吸着層を構成する吸着剤は、ナトリウム X 型ゼオライトのナトリウムの一部または全部をマグネシウムにイオン交換した吸着剤であることを特徴とする請求項 1 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 3】 カチオン中のマグネシウムのイオン交換率が、40%以上であることを特徴とする請求項 2 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 4】 第 2 吸着層を構成する吸着剤は、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムとカルシウムとを含む X 型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 5】 カチオン中のマグネシウムのイオン交換率が、5%以上であることを特徴とする請求項 4 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 6】 第 2 吸着層を構成する吸着剤として、マグネシウムを含む X 型ゼオライトに代えて、イオン交換可能なカチオンとしてカルシウムとマグネシウムを含む A 型ゼオライトを用いることを特徴とする請求項 1 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 7】 カチオン中のマグネシウムのイオン交換率が、5%以上であることを特徴とする請求項 6 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 8】 第 1 吸着層と第 2 吸着層との間に、空気中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 3 吸着層が設けられていることを特徴とする請

求項 1 記載の空気液化分離用空気の精製装置。

【請求項 9】 空気を低温蒸留により主として窒素と酸素とに分離する空気液化分離に原料として用いられる空気を精製する方法であって、

空気中に含まれる水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第 1 吸着層と、第 1 吸着層を経た空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 2 吸着層とを備えた吸着筒を有する吸着器を備え、第 2 吸着層を構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含む X 型ゼオライトである精製装置を用い、

原料空気中の水分を第 1 吸着層で吸着除去した後、この空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を第 2 吸着層で吸着除去することを特徴とする空気液化分離用空気の精製方法。

【請求項 10】 第 2 吸着層において、二酸化炭素を吸着除去することを特徴とする請求項 9 記載の空気液化分離用空気の精製方法。

【請求項 11】 第 1 吸着層と第 2 吸着層との間に、空気中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 3 吸着層が設けられた精製装置を用い、第 1 吸着層を経た空気中の二酸化炭素を、第 3 吸着層で吸着除去することを特徴とする請求項 9 記載の空気液化分離用空気の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気を低温蒸留することにより窒素と酸素を分離する空気液化分離に原料として用いられる空気を精製する装置および方法に関し、特に、原料空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる精製装置および方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒素、酸素、アルゴンなどを製造するには、空気を低温蒸留により分離する空気液化分離が行われている。

原料となる空気を空気液化分離に供給するにあたっては、微量の不純物を除去

することを目的として、原料空気の精製が行われている。原料空気の精製では、主に水と二酸化炭素が除去される。

液化分離の際には、窒素より沸点が高い酸素を液化させて分離するため、分離された液化酸素中に、酸素よりも高沸点の物質である窒素酸化物（例えば一酸化二窒素（ N_2O ））や炭化水素が濃縮することがある。

窒素酸化物および炭化水素は、低温下で固化し、熱交換器、蒸留塔内に蓄積し、これらを閉塞するおそれがある。またこれらが液化酸素中で爆発の原因となるのを未然に防ぐ必要がある。

このため、原料空気の精製に際しては、安全性確保の観点から、窒素酸化物および炭化水素を除去し、これらが濃縮されるのを防ぐことが要望されている。

窒素酸化物および炭化水素を除去する技術としては、ゼオライトなどからなる吸着剤を用いて、これらを吸着除去する方法がある。

【0003】

特開 2 0 0 0 - 1 0 7 5 4 6 号公報には、それぞれ水分、二酸化炭素、一酸化二窒素に対応した 3 種類の吸着剤からなる第 1 ～ 第 3 吸着層を積層した吸着筒を用いて、水分、二酸化炭素、一酸化二窒素を除去する装置が開示されている。

一酸化二窒素を除去する吸着剤としては、カルシウム交換 X ゼオライト、ナトリウムモルデン沸石、バリウム交換ゼオライト、バインダーレスカルシウム交換ゼオライトが例示されている。

また、特開 2 0 0 0 - 1 4 0 5 5 0 号公報には、空気中の一酸化二窒素の少なくとも一部をフォージャサイト型ゼオライトを含有する吸着剤で除去する装置が開示されている。

また、特開 2 0 0 1 - 1 2 9 3 4 2 号公報には、水分、二酸化炭素を除去した後の空気中の窒素酸化物と炭化水素を吸着剤を用いて除去する装置が開示されている。この吸着剤としては、 Si/Al 比率が 0.9 ～ 1.3 の範囲であり、カルシウムイオンと他のイオンの混合物を含む X 型ゼオライトが挙げられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術では、窒素酸化物や炭化水素（特に不飽和炭化水素以外のもの）を効率よく除去するのが難しいのが現状であり、窒素酸化物や炭化水素を効率的に除去することができる技術が要望されていた。特に、安全性確保の観点から、一酸化二窒素（ N_2O ）の除去技術の確立が強く望まれていた。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、空気液化分離用空気を精製するにあたり、窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる精製装置および方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の空気液化分離用空気の精製装置は、空気中に含まれる水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第1吸着層と、第1吸着層を経た空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第2吸着層とを備えた吸着筒を有する吸着器を備え、第2吸着層を構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含むX型ゼオライトであることを特徴とする。

第2吸着層を構成する吸着剤は、ナトリウムX型ゼオライトのナトリウムの一部または全部をマグネシウムにイオン交換した吸着剤であることが好ましい。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率は、40%以上とするのが好ましい。

第2吸着層を構成する吸着剤としては、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムとカルシウムとを含むX型ゼオライトを用いることもできる。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率は、5%以上とするのが好ましい。

第2吸着層を構成する吸着剤としては、マグネシウムを含むX型ゼオライトに代えて、イオン交換可能なカチオンとしてカルシウムとマグネシウムを含むA型ゼオライトを用いることができる。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率は、5%以上とするのが好ましい。

本発明の精製装置では、第 1 吸着層と第 2 吸着層との間に、空気中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 3 吸着層を設けることができる。

【 0 0 0 6 】

本発明の空気液化分離用空気の精製方法は、空気中に含まれる水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第 1 吸着層と、第 1 吸着層を経た空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 2 吸着層とを備えた吸着筒を有する吸着器を備え、第 2 吸着層を構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含む X 型ゼオライトである精製装置を用い、原料空気中の水分を第 1 吸着層で吸着除去した後、この空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を第 2 吸着層で吸着除去することを特徴とする。

本発明の精製方法では、第 2 吸着層において、二酸化炭素を吸着除去することもできる。

本発明の精製方法では、第 1 吸着層と第 2 吸着層との間に、空気中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤からなる第 3 吸着層が設けられた精製装置を用い、第 1 吸着層を経た空気中の二酸化炭素を、第 3 吸着層で吸着除去することができる。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

図 1 は、本発明の空気液化分離用空気の精製装置の第 1 の実施形態を示す系統図である。

ここに示す精製装置は、原料空気 RA を圧縮する空気圧縮機 1 と、圧縮された原料空気を冷却する冷却器 2 と、原料空気中のドレン水を分離する水分離器 3 と、水分離器 3 を経た原料空気中の不純物を除去する吸着器 4 と、加熱器 5 とを主要な構成機器としている。符号 6 は、空気液化分離装置を示す。

【 0 0 0 8 】

水分離器 3 は、加圧により原料空気中の飽和水を凝縮させ、凝縮水を分離することができるようになっている。

吸着器 4 は、第 1 および第 2 の吸着筒 7、8 から構成されており、原料空気をこれら吸着筒 7、8 のうちいずれかに導入することができるようになっている。

この吸着器 4 は、一方の吸着筒で吸着処理を行う間に、他方の吸着筒の再生処理を行うことができるように構成され、吸着筒 7、8 を切り替え使用することによって連続的に原料空気の精製を行うことができるようになっている。

【0009】

第 1 および第 2 の吸着筒 7、8 は、水分を選択的に吸着可能な吸着剤からなる第 1 吸着層 7 a、8 a と、窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着可能な吸着剤からなる第 2 吸着層 7 b、8 b とを備えている。第 2 吸着層 7 b、8 b は、第 1 吸着層 7 a、8 a に対し空気流通方向下流側に設けられている。

【0010】

第 1 吸着層 7 a、8 a を構成する吸着剤としては、アルミナゲル、シリカゲルを挙げることができる。

第 2 吸着層 7 b、8 b を構成する吸着剤としては、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含む X 型ゼオライトを用いるのが好ましい。

【0011】

マグネシウムを含む X 型ゼオライトとしては、ナトリウム X 型ゼオライトのナトリウムの一部または全部をマグネシウムにイオン交換したもの（マグネシウム X 型ゼオライトまたはナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライト）が好適である。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率（イオン交換性カチオン中のマグネシウムの比率）は、40%以上であることが好ましい。

なお、イオン交換率は、重量%で表す。

【0012】

この吸着剤としては、イオン交換可能なカチオンとして、マグネシウムとカルシウムを含むもの（マグネシウム・カルシウム X 型ゼオライト）を用いることもできる。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率は、5%以上であることが好ましい。

【0013】

X 型ゼオライトは、その骨格を構成するシリカとアルミナの比率（Si / Al

比) が約 1. 0 から 1. 5 であることが知られており、特に Si/Al 比が 1. 15 以下のものは慣習的に低シリカ X 型ゼオライト (LSX) と呼ばれている。本発明では、X 型ゼオライトの Si/Al 比は特に限定されないが、 Si/Al 比が 1. 0 ~ 1. 5 であるものを使用することができる。

【 0 0 1 4 】

第 2 吸着層 7 b、8 b を構成する吸着剤としては、イオン交換可能なカチオンとして、カルシウムおよびマグネシウムを含む A 型ゼオライト (マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライト) を用いることができる。

カチオン中のマグネシウムのイオン交換率は、5 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

第 2 吸着層 7 b、8 b を構成する吸着剤としては、上記マグネシウム X 型ゼオライト、ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライト、マグネシウム・カルシウム X 型ゼオライト、マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライトのうち 1 種を用いることもできるし、これらのうち 2 種以上を用いることもできる。

【 0 0 1 6 】

次に、図 1 に示した精製装置を使用した場合を例として、本発明の精製方法の第 1 の実施形態を説明する。

原料空気 RA は、経路 L 1 を経て圧縮機 1 で圧縮され、冷却器 2 で所定の温度まで冷却され、水分離器 3 において水分が除去された後、吸着器 4 に導入される。

吸着器 4 では、この原料空気は、第 1 および第 2 の吸着筒 7、8 のうちいずれか一方に導入される。以下、原料空気が第 1 吸着筒 7 に導入される場合を例として説明する。

【 0 0 1 7 】

経路 L 2 a を通して吸着筒 7 に導入された原料空気は、まず上流側の第 1 吸着層 7 a に導入され、原料空気中の水分が吸着除去される。

第 1 吸着層 7 a を経た空気は、下流側の第 2 吸着層 7 b に導入され、ここで窒素酸化物および／または炭化水素が吸着除去される。第 2 吸着層 7 b では、二酸

化炭素も除去される。

第 2 吸着層 7 b を経た空気は、経路 L 3 a、L 4 を通して精製空気として空気液化分離装置 6 に導入され、ここで低温蒸留され、窒素 (N 2)、酸素 (O 2)、アルゴン (A r) などが分離される。

【 0 0 1 8 】

以下、吸着器 4 の動作について詳しく説明する。

第 1 吸着筒 7 で吸着処理が行われている際には、原料空気が導入されない第 2 吸着筒 8 で、吸着剤の再生処理が行われる。

第 2 吸着筒 8 における再生処理には、空気液化分離装置 6 からの廃ガスが再生ガスとして用いられる。すなわち、この廃ガスは、経路 L 5 を経て加熱器 5 で 1 0 0 ~ 2 5 0 ℃ に加温された後、経路 L 6、L 7 b を経て第 2 吸着筒 8 に導入され、吸着剤を加温する。これによって、吸着剤に吸着された水、二酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素などが脱着し、吸着剤は再生される。

第 2 吸着筒 8 を経た廃ガスは、経路 L 8 b、L 9 を通して排出される。

【 0 0 1 9 】

第 2 吸着筒 8 の吸着剤の再生処理が終了した後は、空気液化分離装置 6 からの廃ガスを、加熱器 5 を迂回する経路 L 1 0 を経て、経路 L 6、L 7 b を通して第 2 吸着筒 8 に導入する。この廃ガスは加熱器 5 を通らないため低温であることから、再生処理で加熱された吸着剤を冷却することができる。

【 0 0 2 0 】

第 1 吸着筒 7 内の吸着剤が吸着飽和に近づくと、原料空気の第 1 吸着筒 7 への供給を停止し、原料空気を経路 L 2 b を通して第 2 吸着筒 8 に導入する。

原料空気は第 1 吸着層 8 a で水分が除去され、第 2 吸着層 8 b で窒素酸化物および／または炭化水素が除去された後、経路 L 3 b、L 4 を通して精製空気として空気液化分離装置 6 に導入される。

【 0 0 2 1 】

第 2 吸着筒 8 で吸着処理が行われている際には、空気液化分離装置 6 からの廃ガスが加熱器 5 で加温された後、経路 L 6、L 7 a を経て第 1 吸着筒 7 に導入され、吸着剤を再生させる。第 1 吸着筒 7 を経た廃ガスは、経路 L 8 a、L 9 を通

して排出される。

第1吸着筒7の吸着剤の再生処理が終了した後は、空気液化分離装置6からの廃ガスを、経路L10、L6、L7aを通して第1吸着筒7に導入し、吸着剤を冷却することができる。

このように、この精製方法では、一方の吸着筒で吸着処理を行う間に、他方の吸着筒の再生処理を行い、これら吸着筒7、8を切り替え使用することによって連続的に原料空気の精製を行う。

【0022】

本実施形態の精製装置では、水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第1吸着層7a、8aと、窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第2吸着層7b、8bとを備えた吸着筒7、8を有する吸着器4を備え、第2吸着層7b、8bを構成する吸着剤が、マグネシウムX型ゼオライト、ナトリウム・マグネシウムX型ゼオライト、マグネシウム・カルシウムX型ゼオライト、マグネシウム・カルシウムA型ゼオライトのうち1種または2種以上などであるので、窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる。

したがって、空気液化分離装置6において、蒸留物中に窒素酸化物や炭化水素が濃縮されるのを未然に防ぎ、安全性の向上を図ることができる。

【0023】

図2は、本発明の精製装置の第2の実施形態を示すもので、ここに示す精製装置は、吸着筒7、8の第1吸着層7a、8aと第2吸着層7b、8bとの間に、二酸化炭素を選択的に除去可能な吸着剤からなる第3吸着層7c、8cが設けられている点で、図1に示す精製装置と異なる。

この精製装置では、第1実施形態の精製装置と同様に、第2吸着層7b、8bを構成する吸着剤として、上述のマグネシウムX型ゼオライト、ナトリウム・マグネシウムX型ゼオライト、マグネシウム・カルシウムX型ゼオライト、マグネシウム・カルシウムA型ゼオライトのうち1種または2種以上などを用いることができる。

【0024】

第3吸着層7c、8cに用いられる吸着剤としては、ナトリウムを含むX型ゼオライト（ナトリウムX型ゼオライト）、ナトリウムを含むA型ゼオライト（ナトリウムA型ゼオライト）、カルシウムを含むA型ゼオライト（カルシウムA型ゼオライト）を挙げることができる。

【0025】

次に、図2に示した精製装置を使用した本発明の精製方法の第2の実施形態を説明する。

この精製装置を用いて原料空気RAの精製を行う際には、原料空気は第1吸着層7a、8aで水分が除去され、第3吸着層7c、8cで二酸化炭素が除去され、第2吸着層8a、8bで窒素酸化物および／または炭化水素が除去された後、経路L3a、L3b、L4を通して精製空気として空気液化分離装置6に導入される。

【0026】

本実施形態の精製装置では、第1実施形態の精製装置と同様に、窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる。

したがって、空気液化分離装置6において、蒸留物中に窒素酸化物や炭化水素が濃縮されるのを未然に防ぎ、安全性の向上を図ることができる。

さらに、本実施形態の精製装置では、第1吸着層7a、8aと第2吸着層7b、8bとの間に、二酸化炭素を吸着除去する第3吸着層7c、8cが設けられているので、空気中の二酸化炭素を除去した後に、この空気を第2吸着層7b、8bに供給することができる。

したがって、第2吸着層7b、8bにおける、窒素酸化物および／または炭化水素の除去率を向上させることができる。

【0027】

本発明の精製装置では、水分除去用の水分吸着層と、二酸化炭素除去用の二酸化炭素吸着層とを有する吸着筒を備えた従来型の精製装置の二酸化炭素吸着層よりも下流側に、上記吸着剤（ナトリウム・マグネシウムX型ゼオライトなど）からなる吸着層を設けた構成も可能である。

この場合には、既存の精製装置の吸着筒に、上記吸着剤（ナトリウム・マグ

ネシウムX型ゼオライトなど)を追加充填することによって、本発明の構成を得ることができるため、設備に要するコストを低く抑えることができる。

【0028】

【実施例】

(試験1)

ナトリウムX型ゼオライト(NaX)を、マグネシウムイオンを含む溶液に30分間浸漬させるイオン交換処理を3回行い、イオン交換性カチオン中のマグネシウム含有率(マグネシウムのイオン交換率)が約65%となった吸着剤(NaMgX)を得た。

さらに、イオン交換処理の回数や時間を調節することによって、マグネシウムのイオン交換率を変えた複数種の吸着剤(NaMgX)を作製した。

【0029】

これら吸着剤を用いて一酸化二窒素の吸着試験を行った結果を図3に示す。

図3より、マグネシウムのイオン交換率が40%以上において急激な吸着量の増加が見られることから、マグネシウムのイオン交換率を40%以上とすることによって、一酸化二窒素に関する吸着特性を向上させることができることがわかる。

【0030】

(試験2)

カルシウムX型ゼオライト(CaX)を、マグネシウムイオンを含む溶液に30分間浸漬させるイオン交換処理を20回行い、イオン交換性カチオン中のマグネシウム含有率(マグネシウムのイオン交換率)が約55%となった吸着剤(MgCaX)を得た。

さらに、イオン交換処理の回数や時間を調節することによって、マグネシウムのイオン交換率を変えた複数種の吸着剤(MgCaX)を作製した。

【0031】

これら吸着剤を用いて一酸化二窒素の吸着試験を行った結果を図4に示す。

図4より、マグネシウムのイオン交換率が増加するに従い、吸着量が増加することがわかる。

マグネシウムのイオン交換率が5%以上で、明らかに有意な吸着量の増加が見られることから、マグネシウムのイオン交換率を5%以上とすることによって、一酸化二窒素に関する吸着特性を向上させることができることがわかる。

【0032】

(試験3)

カルシウムA型ゼオライト (CaA) を、マグネシウムイオンを含む溶液に30分間浸漬させるイオン交換処理を20回行い、イオン交換性カチオン中のマグネシウム含有率 (マグネシウムのイオン交換率) が約55%となった吸着剤 (MgCaA) を得た。

さらに、イオン交換処理の回数や時間を調節することによって、マグネシウムのイオン交換率を変えた複数種の吸着剤 (MgCaA) を作製した。

【0033】

これら吸着剤を用いて一酸化二窒素の吸着試験を行った結果を図5に示す。

図5より、マグネシウムのイオン交換率が増加するに従い、吸着量が比例的に増加することがわかる。

マグネシウムのイオン交換率が5%以上である場合に、イオン交換率0%の場合に比べて10%以上の吸着量増加が見られることから、マグネシウムのイオン交換率を5%以上とすることによって、一酸化二窒素に関する吸着特性を向上させることができることがわかる。

【0034】

(試験4)

第2吸着層7b、8bを構成する吸着剤 (窒素酸化物および/または炭化水素を選択的に吸着可能なもの) の吸着特性の評価試験を行った。この試験では一酸化二窒素を窒素酸化物として用いた。

一酸化二窒素は空気中で0.3ppm前後しか存在しない微量成分であるため、空気中の分圧が低い。そこで、低圧下における一酸化二窒素吸着量を測定した。各種吸着剤に対し一酸化二窒素を吸着させ、これら吸着剤の一酸化二窒素に関する吸着等温線を作成した。吸着試験の温度条件は10℃とした。得られた吸着等温線を図6に示す。

【 0 0 3 5 】

図 6 より、従来の精製装置に使用されているナトリウム X 型ゼオライト (NaX) に比べ、ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライト (NaMgX、マグネシウム交換率 65%)、マグネシウム・カルシウム X 型ゼオライト (MgCaX、マグネシウム交換率 55%) は、一酸化二窒素の吸着量が高いことがわかる。

【 0 0 3 6 】

また図 6 より、ナトリウム X 型ゼオライト (NaX) に比べ、カルシウム A 型ゼオライト (CaA)、マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライト (MgCaA、マグネシウム交換率 55%) は、一酸化二窒素の吸着量が高いことがわかる。

また図 6 より、カルシウム A 型ゼオライト (CaA) に比べ、マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライト (MgCaA) は、一酸化二窒素の吸着量が高いことがわかる。

【 0 0 3 7 】

さらに図 6 より、ナトリウム・マグネシウム X 型 (NaMgX) は、カルシウム A 型ゼオライト (CaA) に比べ、工業的な精製処理条件に相当する低圧下 (平衡圧力 1.5 Pa 以下) では一酸化二窒素吸着量が多いことがわかる。

【 0 0 3 8 】

以上より、カチオンとしてマグネシウムを含んだ X 型または A 型ゼオライトの吸着剤を用いることによって、一酸化二窒素に対する優れた吸着特性を得ることができることがわかる。

【 0 0 3 9 】

(試験 5)

吸着対象を一酸化二窒素と二酸化炭素として、次に示す吸着試験を行った。この試験では、吸着対象を含むガスを吸着層に接触させ、吸着層を通過したガス中における吸着対象の濃度を測定した。

図 7～図 9 はナトリウム X 型ゼオライト (NaX) の試験結果を示すものである。図 8 は一酸化二窒素を吸着対象とする破過曲線を示し、図 9 は二酸化炭素

を吸着対象とする破過曲線を示し、図 7 は、一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させたときの破過曲線を示す。

図 8 および図 9 より、二酸化炭素に比べ一酸化二窒素は破過するまでの時間が短いことがわかる。

図 7 より、これら一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させた場合でも、一酸化二窒素の破過が早かったことがわかる。

よって、従来の二酸化炭素除去用として使われているナトリウム X 型ゼオライト (NaX) を用いた場合には、二酸化炭素と一酸化二窒素とを同時に効率よく吸着除去することは困難であることがわかる。

【 0 0 4 0 】

(試験 6)

吸着対象を一酸化二窒素と二酸化炭素として吸着試験を行った。試験方法は試験 5 に準じた。

図 1 0 ～図 1 2 はナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライト (NaMgX、マグネシウム交換率 6 5 %) の試験結果を示すものである。図 1 1 は一酸化二窒素を吸着対象とする破過曲線を示し、図 1 2 は二酸化炭素を吸着対象とする破過曲線を示し、図 1 0 は、一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させたときの破過曲線を示す。

図 1 1 および図 1 2 より、二酸化炭素の場合と一酸化二窒素の場合を比較して、破過するまでの時間に大きな差はないことがわかる。また一酸化二窒素の吸着帯が比較的長いことがわかる。

図 1 0 より、一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させた場合、これら各成分の破過時間は、各成分を単独で吸着させた場合 (図 1 1、1 2 を参照) とほぼ同等であることがわかる。また一酸化二窒素の吸着帯が二酸化炭素の吸着の影響を受けてやや短くなることがわかる。

【 0 0 4 1 】

この試験結果から、ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライト (NaMgX) を用いた場合には、二酸化炭素と一酸化二窒素とを同時に吸着除去することができることがわかる。

このため、第1吸着層に水分を選択的に吸着する吸着剤を用い、第2吸着層にナトリウム・マグネシウム-X型ゼオライト (NaMgX) を用いることによって、水分、窒素酸化物、二酸化炭素を効率的に除去することができる。

【0042】

(試験7)

吸着対象を一酸化二窒素と二酸化炭素として吸着試験を行った。試験方法は試験5に準じた。

図13～図15はマグネシウム・カルシウムA型ゼオライト (MgCaA) の試験結果を示すものである。図14は一酸化二窒素を吸着対象とする破過曲線を示し、図15は二酸化炭素を吸着対象とする破過曲線を示し、図13は、一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させたときの破過曲線を示す。

図13より、一酸化二窒素と二酸化炭素を同時に吸着させた場合、これら各成分の破過時間は、各成分を単独で吸着させた場合 (図14、15を参照) とほぼ同等またはそれ以上となったことがわかる。

この試験結果から、マグネシウム・カルシウムA型ゼオライト (MgCaA) を用いた場合には、二酸化炭素と一酸化二窒素とを同時に効率よく吸着除去することができることがわかる。

【0043】

(実施例1)

図2に示す精製装置を用いて、次のようにして原料空気の精製を行った。

吸着筒7、8は、上流側から下流側に向けて、アルミナゲルからなる第1吸着層7a、8a、ナトリウムX型ゼオライト (NaX) からなる第3吸着層7c、8c、ナトリウム・マグネシウムX型ゼオライト (NaMgX) からなる第2吸着層7b、8bを備えた構成とした。

原料空気を、空気圧縮機1で550kPaに圧縮し、冷却器2で10℃まで冷却した後、吸着器4において、原料空気中の不純物 (水分、二酸化炭素および窒素酸化物) を吸着除去した。原料空気中の一酸化二窒素濃度は、0.3ppmであった。吸着筒7、8は、4時間ごとに切り替え使用した。

この試験の結果、吸着器4からの導出ガス中には、水分、二酸化炭素、一酸化

二窒素が検出されなかった。

【0044】

【発明の効果】

本発明の空気液化分離用空気の精製装置では、空気中の水分を吸着する吸着剤からなる第1吸着層と、窒素酸化物および／または炭化水素を吸着する吸着剤からなる第2吸着層とを備えた吸着筒を有する吸着器を備え、第2吸着層を構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含むX型ゼオライトであるので、窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる。

したがって、空気液化分離装置において、蒸留物中に窒素酸化物や炭化水素が濃縮されるのを未然に防ぎ、安全性の向上を図ることができる。

【0045】

また、第1吸着層と第2吸着層との間に、二酸化炭素を吸着除去する第3吸着層を設けることによって、空気中の二酸化炭素を除去した後に、この空気を第2吸着層に供給することができる。

したがって、第2吸着層における、窒素酸化物および／または炭化水素の除去率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の空気液化分離用空気の精製装置の第1の実施形態を示す概略系統図である。

【図2】 本発明の空気液化分離用空気の精製装置の第2の実施形態を示す概略系統図である。

【図3】 ナトリウムX型ゼオライトでのマグネシウム交換率と一酸化二窒素吸着量との関係を示すグラフである。

【図4】 カルシウムX型ゼオライトでのマグネシウム交換率と一酸化二窒素吸着量との関係を示すグラフである。

【図5】 カルシウムA型ゼオライトでのマグネシウム交換率と一酸化二窒素吸着量との関係を示すグラフである。

【図6】 一酸化二窒素に関する吸着等温線を示すグラフである。

【図 7】 ナトリウム X 型ゼオライトの二酸化炭素と一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 8】 ナトリウム X 型ゼオライトの一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 9】 ナトリウム X 型ゼオライトの二酸化炭素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 10】 ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライトの二酸化炭素と一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 11】 ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライトの一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 12】 ナトリウム・マグネシウム X 型ゼオライトの二酸化炭素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 13】 マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライトの二酸化炭素と一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【図 14】 マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライトの一酸化二窒素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

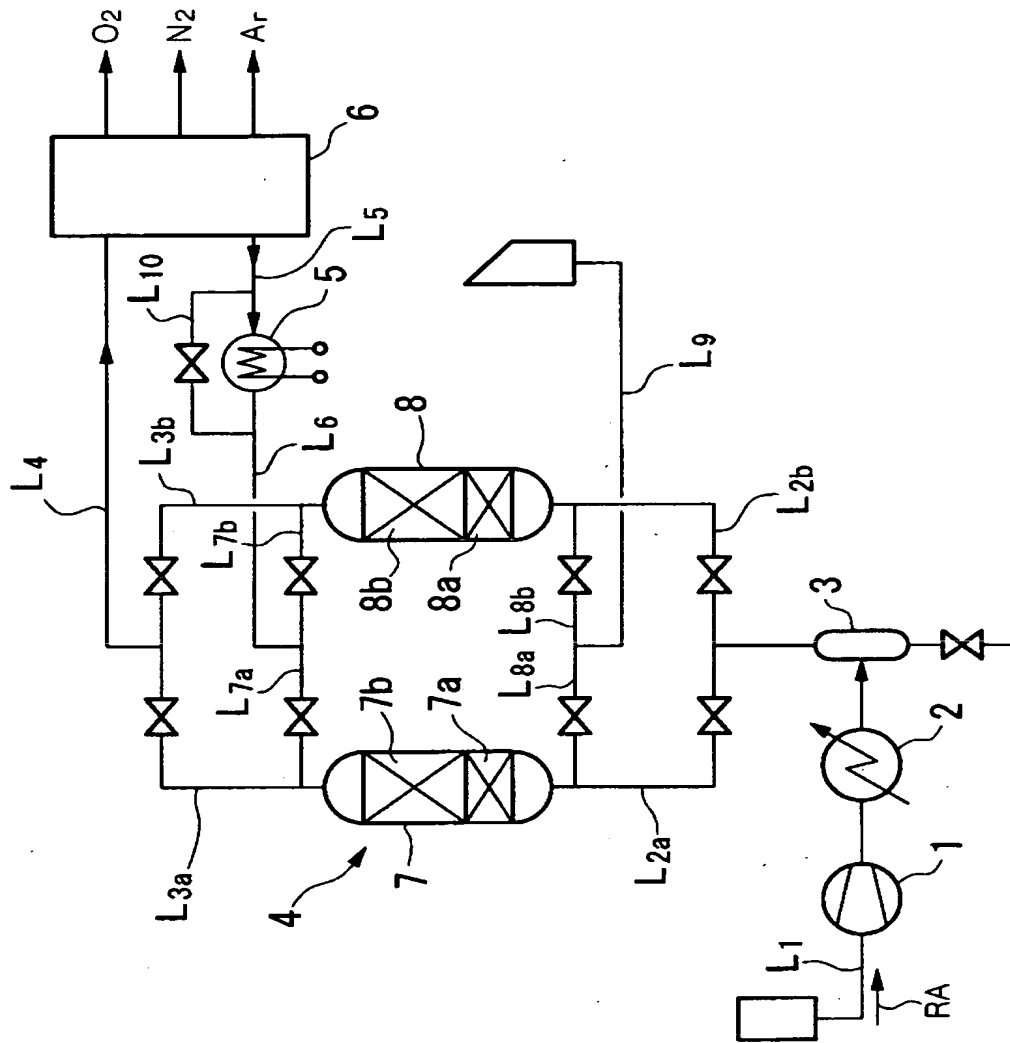
【図 15】 マグネシウム・カルシウム A 型ゼオライトの二酸化炭素に関する吸着破過曲線を示すグラフである。

【符号の説明】

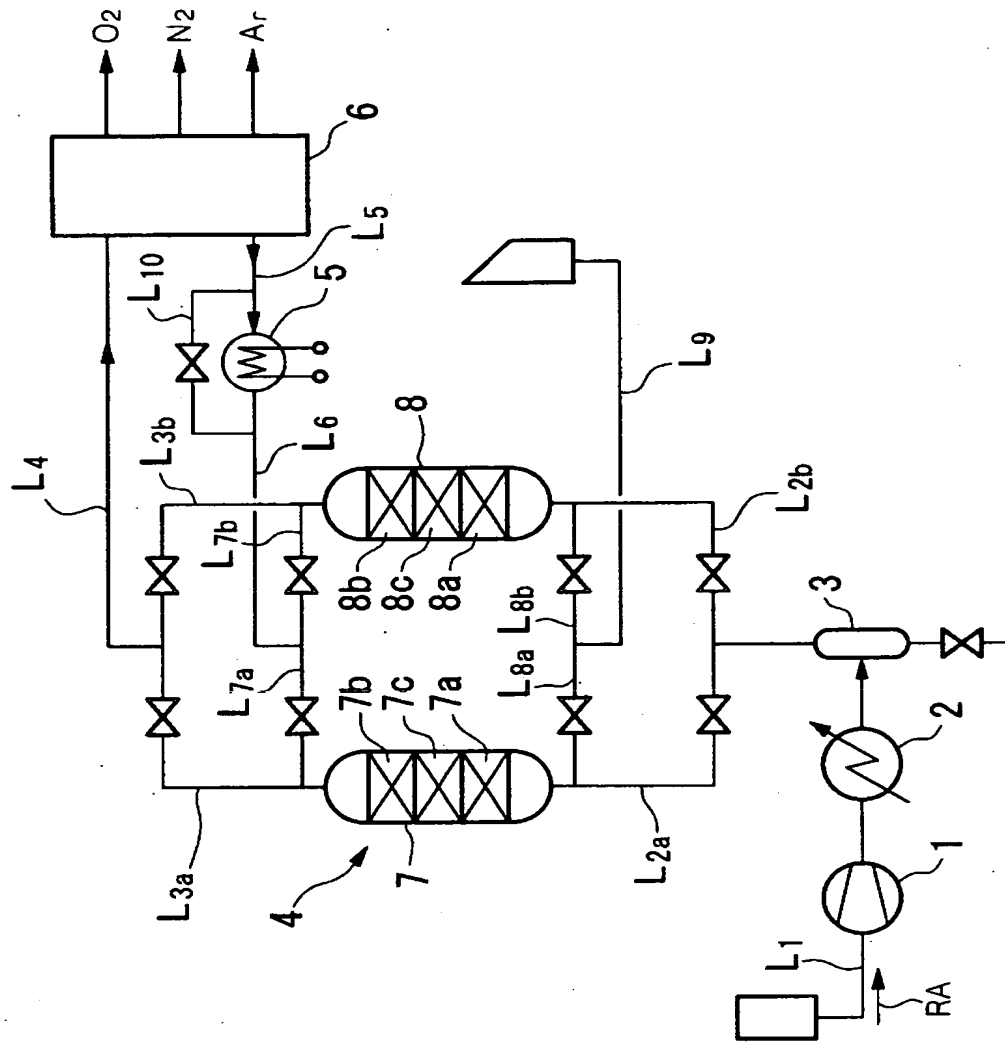
1・・・空気圧縮機、2・・・冷却器、3・・・水分離器、4・・・吸着器、5・・・加熱器、
6・・・空気液化分離装置、7、8・・・吸着筒、7 a、8 a・・・第 1 吸着層、7 b、
8 b・・・第 2 吸着層、7 c、8 c・・・第 3 吸着層、RA・・・原料空気

【書類名】 図面

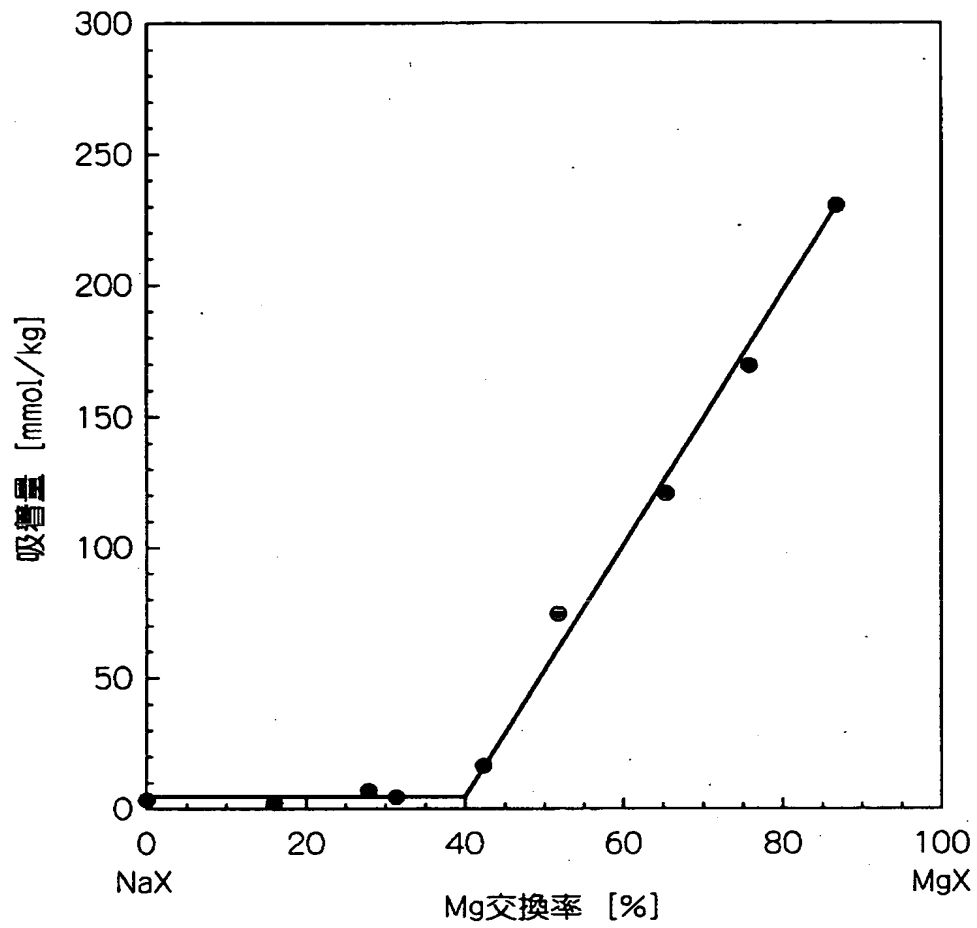
【図 1】



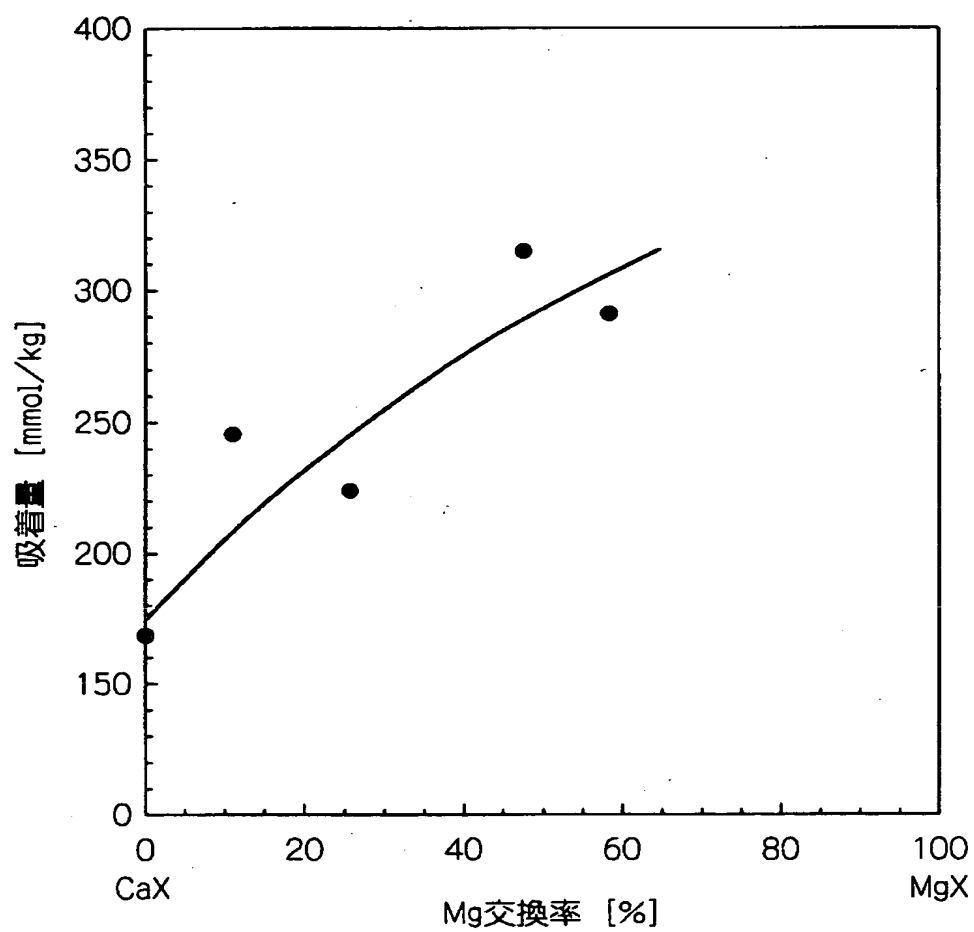
【図 2】



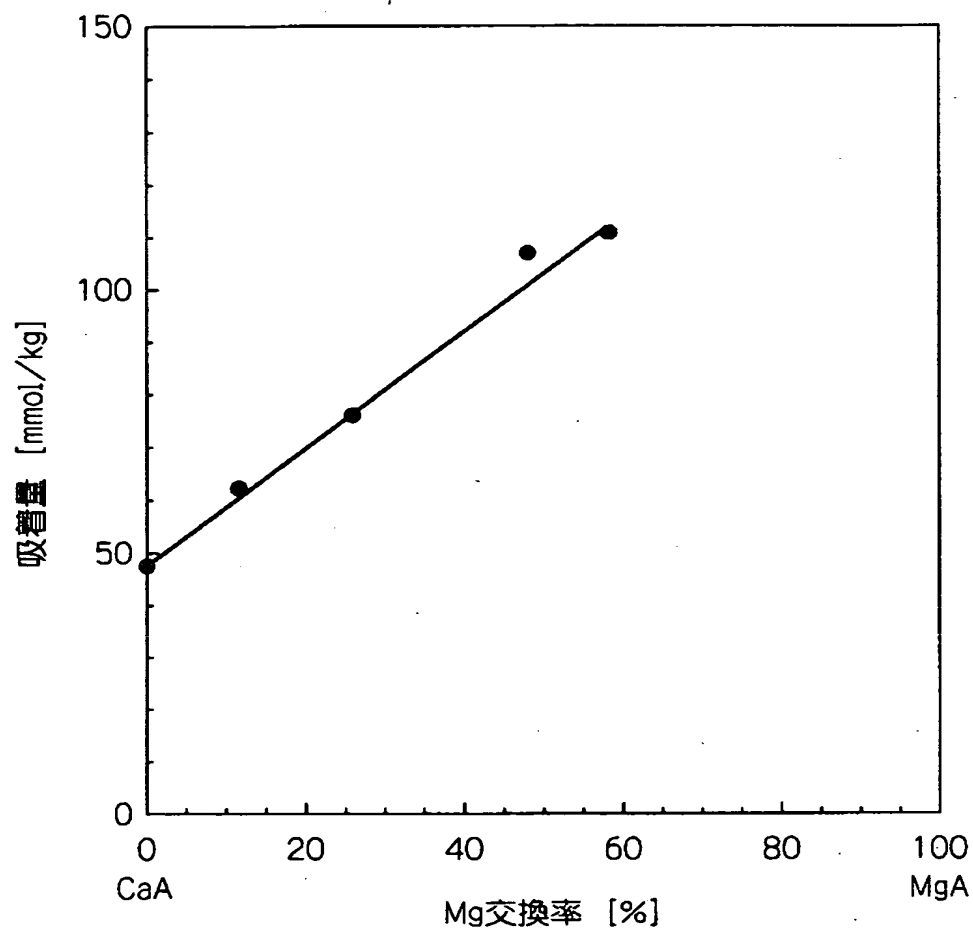
【図 3】



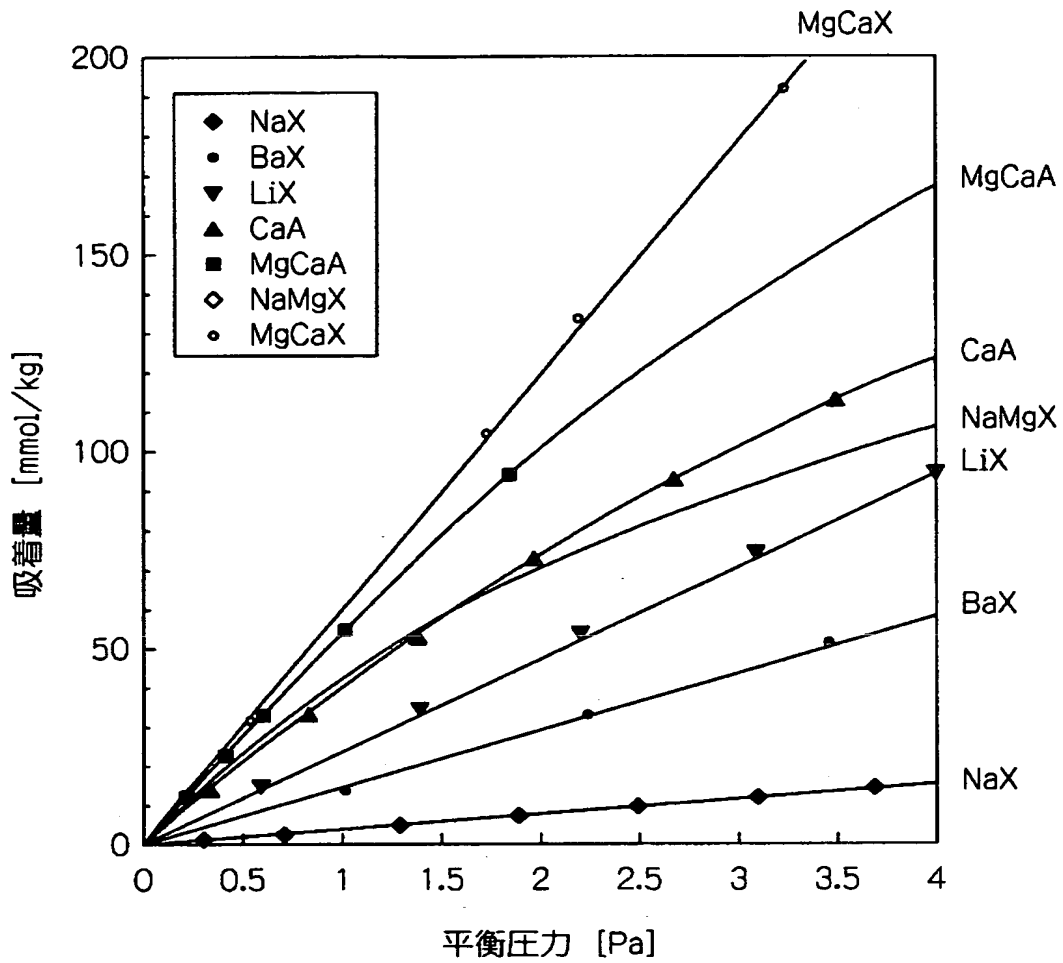
【図 4】



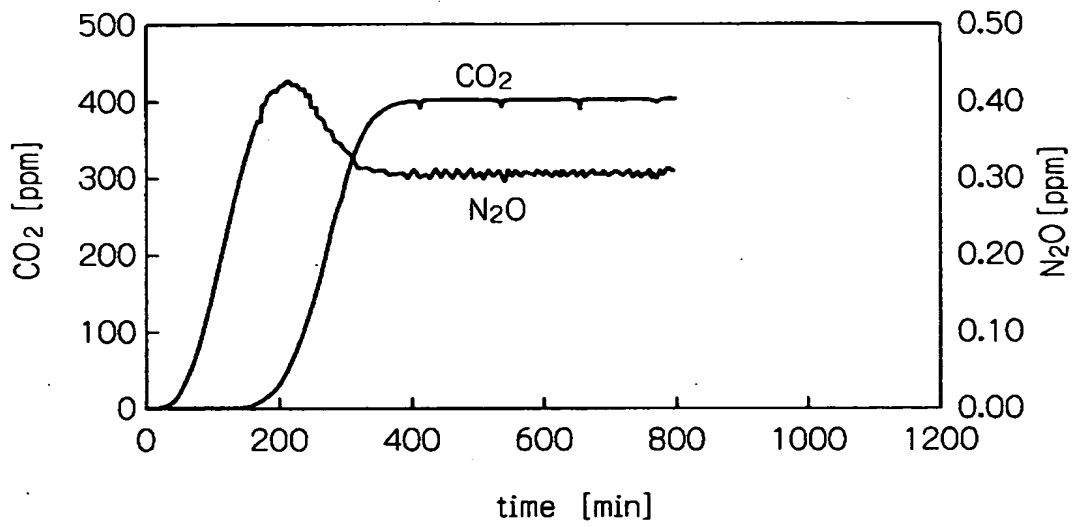
【図 5】



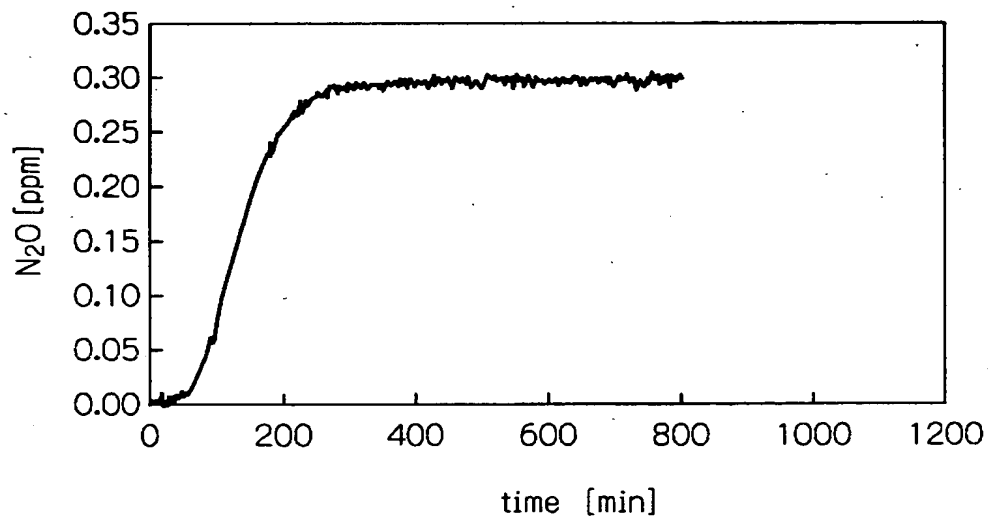
【図 6】



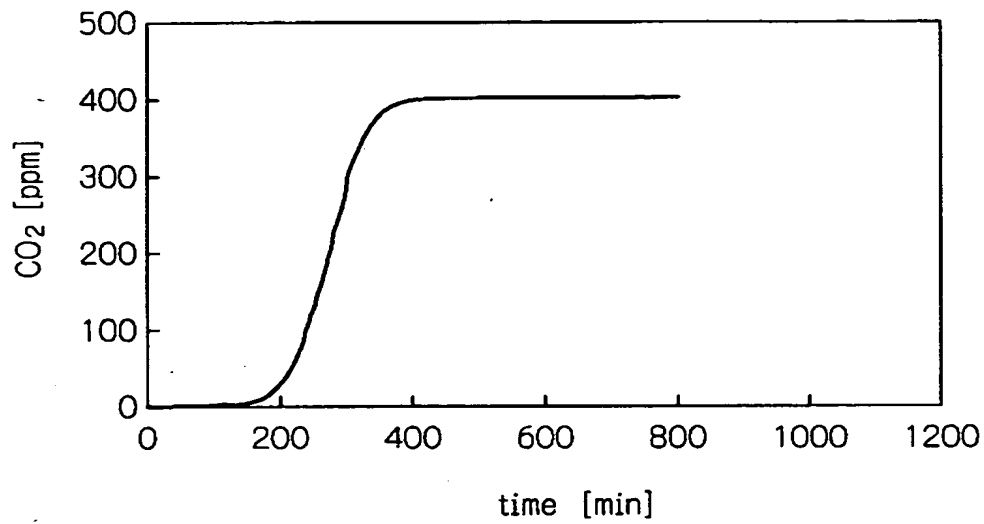
【図 7】



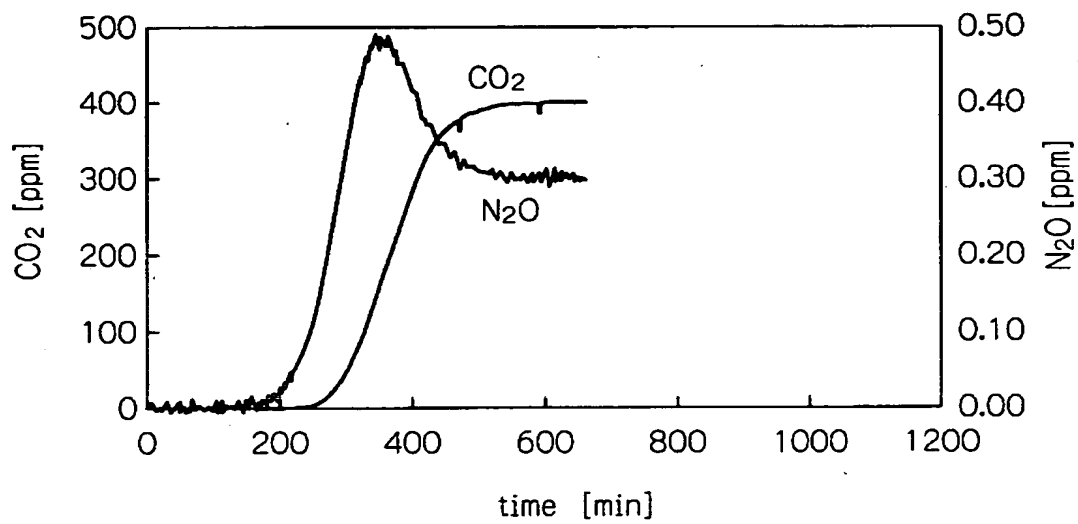
【図 8】



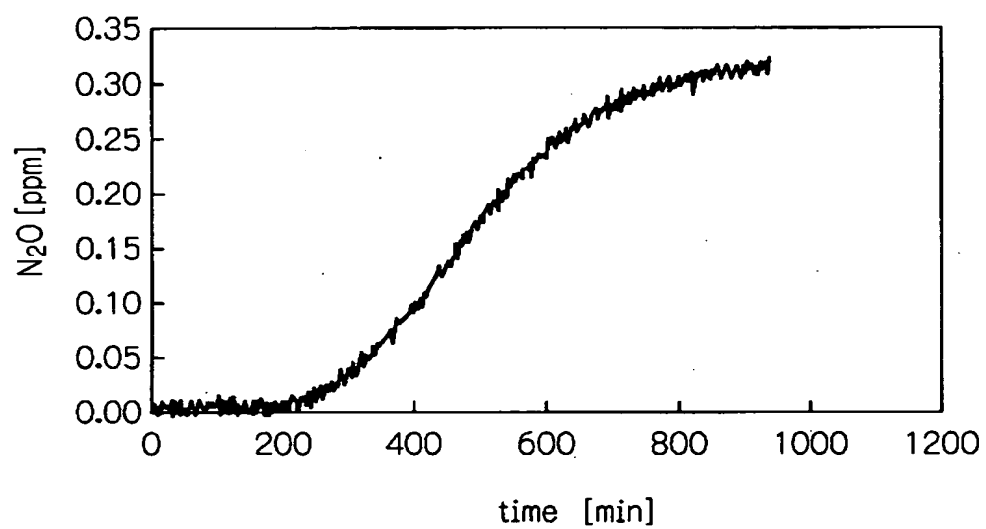
【図 9】



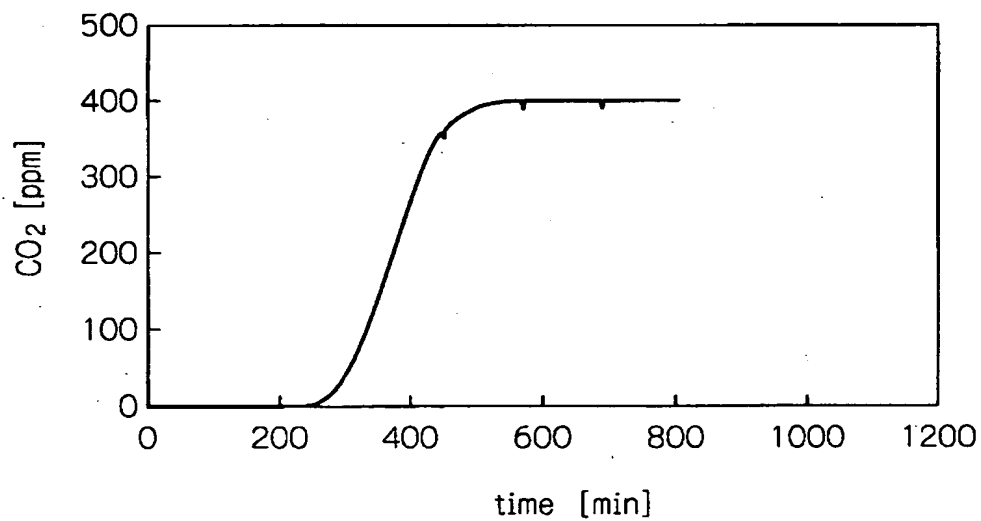
【図 1 0】



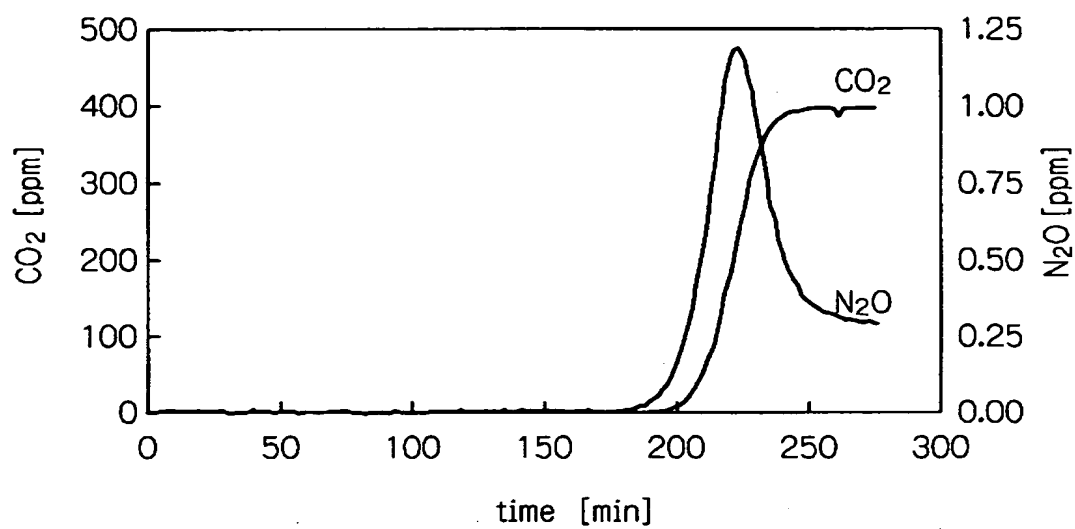
【図1.1】



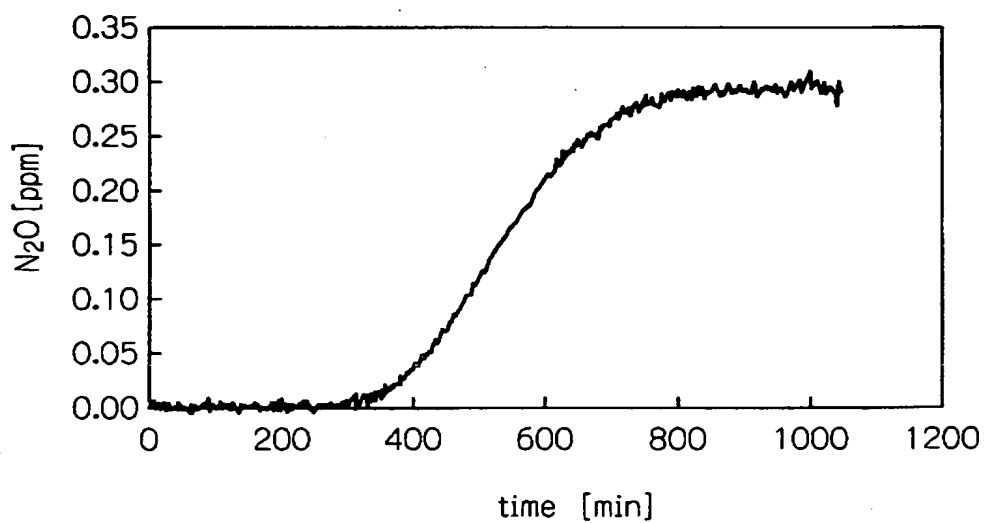
【図1.2】



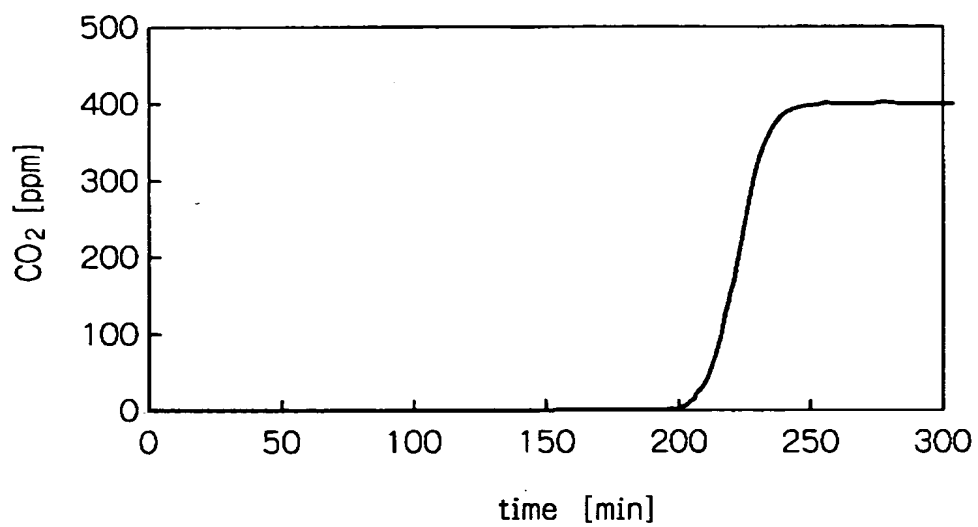
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気液化分離用空気を精製するにあたり、窒素酸化物および／または炭化水素を効率よく除去することができる精製装置および方法を提供する。

【解決手段】 空気中に含まれる水分を選択的に吸着する吸着剤からなる第1吸着層7a、8aと、第1吸着層7a、8aを経た空気中の窒素酸化物および／または炭化水素を選択的に吸着する吸着剤からなる第2吸着層7b、8bとを備えた吸着筒7、8を有する吸着器4を備え、第2吸着層7b、8bを構成する吸着剤が、イオン交換可能なカチオンとしてマグネシウムを含むX型ゼオライトである。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 2 8 3 6 6
受付番号	5 0 1 0 1 5 7 8 9 0 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 1 0 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000231235
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号
【氏名又は名称】	日本酸素株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000231235]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区西新橋1丁目16番7号
氏 名	日本酸素株式会社